

## 山阴地区高砷饮用水处理技术

邓天天, 李义连<sup>①</sup>, 陈银松, 杨国栋 [1. 中国地质大学(武汉)研究生院, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北 武汉 430074]

**摘要:** 通过对山西省山阴县高砷地下水分布和污染程度的实地调查, 对高砷水环境中砷的形态及富集转化规律进行了研究, 并在此基础上形成一套以曝气氧化和加药(加入  $\text{FeCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$  的混合物作为混凝剂)过滤工艺为基础的联合水处理方法。结果表明, 在山阴县砷污染严重的地段, 地下水的氧化还原电位  $E_h$  为  $-50 \sim 142 \text{ mV}$ , pH 值为  $8.28 \sim 8.73$ 。这种  $E_h$  下降、pH 升高的地下环境给高砷地下水的形成创造了条件。当地下水中  $\rho(\text{硫化氢}) < 140 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 用功率为 5W 的松宝 SB-648 双头氧气泵连续曝气 1.5 h 即可达到基本去除的效果。以 25 m 深处地下水为例, 其  $\rho(\text{As})$  为  $275 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 待硫化氢去除后在水中加入摩尔比  $n(\text{FeCl}_2) : n(\text{FeCl}_3) = 1 : 1$  的混合物, 连续曝气 5 h 水体中 60% 以上的  $\text{As(III)}$  可转变为  $\text{As(V)}$ 。经投加药品和曝气氧化处理后的地下水若能及时通过简易过滤装置, 过滤后的水体中  $\rho(\text{As})$  仅为  $5 \sim 8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 达到 GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》, 且过滤后的水体中  $\rho(\text{Fe})$  为  $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 远小于 GB/T 14848-93《地下水水质标准》规定的 I 类标准。该水处理方法可快速有效地将  $\text{As(III)}$  转化为  $\text{As(V)}$ , 并使  $\text{As(V)}$  与混凝剂发生吸附共沉淀反应, 从而达到高效除砷的效果。过滤过程则可以防止氢氧化胶体与砷酸盐形成的絮体二次进入环境, 同时进一步降低水体中铁离子含量。该方法适用于我国广大高砷水地区家庭分散式供水的处理。

**关键词:** 砷; 曝气氧化; 混凝剂; 过滤; 饮用水; 山阴县

中图分类号: X523 文献标志码: A 文章编号: 1673-4831(2011)01-0069-06

**Technology for Treating High Arsenic Drinking Water in Shanyin** DENG Tian-tian, LI Yi-lian, CHEN Yin-song, YANG Guo-dong (1. Graduate School, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

**Abstract** Through field investigations on distribution of high As underground water and degrees of As pollution of the underground water in Shanyin of Shanxi, a study was carried out on As forms in the high As water environment and laws of their enrichment and transformation. On such a basis, a set of water treatment technology was developed, consisting of aerated oxidation, drugs addition (adding a mixture of  $\text{FeCl}_2$  and  $\text{FeCl}_3$  as coagulant) and filtration. Results show that in the highly arsenic polluted areas in Shanyin County, the redox potential of groundwater was between  $-50 \sim 142 \text{ mV}$  and pH between  $8.28 \sim 8.73$ . Such an environment provided formation of high-arsenic groundwater with favorable conditions. When the concentration of hydrogen sulfide in the groundwater was less than  $140 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , continuous aeration for 1.5 h, using a 5W double nozzle oxygen pump (Songbao SB-648) could basically remove all the hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) from the groundwater. Take groundwater from depth of 25 m for example. Its As content was  $275 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . After hydrogen sulfide in the water was removed, the mixture of  $n(\text{FeCl}_2) : n(\text{FeCl}_3) = 1 : 1$  was added into the water, which was then aerated continuously for 5 h. As a result, over 60% of trivalent As was changed into pentavalent As in the water. Then the treated water was filtered in a timely manner to reduce As content in the water to  $5 \sim 8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , which satisfies the National Hygienic Standard for Drinking Water (GB 5749-2006), and Fe content in the water to  $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , far less than the criteria in Grade of the National Groundwater Standard (GB/T 14848-93). The technology can quickly and effectively turn trivalent As into pentavalent As, which is adsorbed by coagulant and settled down together, thus making the As removing effect high. Filtration may prevent flocs of hydroxide colloids and arsenates from entering into the water environment again, and reduce the concentration of ferric ions in the water. Results show that this water treatment system is simple in operation and low in cost, and can be widely extended for use in households in regions with high As groundwater.

**Key words** arsenic; aerated oxidation; coagulant; filtration; drinking water; Shanyin County

收稿日期: 2010-06-26

基金项目: 国家高技术研究发展计划(2007AA06Z333)

① 通信作者, E-mail: yllj988@yahoo.com.cn

砷污染是目前国内外普遍关注的环境问题之一。砷对人体的毒性作用,与砷的化合物形式及其价态、砷暴露时间、砷摄入量,以及个体敏感性、健康状况、营养等因素有关。砷主要通过水体暴露危害人体健康,长期饮用高砷水会引起黑脚病、神经痛和血管损伤,增加心脏病发病率,导致肝肿大甚至发生肝硬化<sup>[1]</sup>。世界卫生组织(WHO)1993年修订的《饮用水水质准则》将砷的允许量从 $50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,GB 17051—1997《二次供水设施卫生规范》中规定,饮用水中砷含量必须 $<50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而山西省北部的山阴县境内,地势低洼平坦,土壤盐碱化严重,地下水径流滞缓,蒸发作用强烈,封闭和半封闭的还原性地理环境使得该地区50%以上的地下水中砷含量超标<sup>[2-3]</sup>。该区地下水中砷含量高,砷中毒者病情严重,临床表现以皮肤色素脱失和角质化为主,且出现儿童砷中毒者。在砷中毒病区,随着人群年龄增长,砷暴露时间增加,砷的慢性蓄积和损害效应越来越明显。此外,当地男性大部分从事体力劳动,男性砷摄入量大于女性,因而男性砷中毒者数量明显多于女性。砷污染给当地居民的健康带来了严重危害,因此,去除饮用水中砷已成为重要的研究课题之一。

由于砷中毒病区的高砷水呈点状分布,在病区并不是所有家庭都饮用高砷水,因此病人在分布上呈现家庭聚集性倾向。而同一个家庭的所有成员中,砷中毒者发病的严重程度也不同,有的甚至无明显症状,砷中毒患病存在个体差异。在实地试验过程中,笔者主要选取山阴县双寨村某户为研究对象,该户成员饮用17m深处高砷地下水仅7个月,手部就开始出现明显的角质化现象,经检测发现,其所饮地下水中砷含量高达 $1700\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

由于铁氧化物具有良好的吸附阴、阳离子的能力,以铁为主要吸附成分的吸附剂的开发、研制和应用已经得到了国内外的广泛关注,因而也被较多地应用于高砷水的处理。例如,聚合硫酸铁(PFS)作为絮凝剂,具有沉降速度快、适用pH范围广、腐蚀性小和净水效果好等优点<sup>[4]</sup>;利用高铁酸盐处理含砷水,兼备氧化和絮凝的双重功效<sup>[5]</sup>。MATIS等<sup>[6]</sup>用赤铁矿吸附 $\text{As}(\text{V})$ ,MAEDA等<sup>[7]</sup>用经 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 充填处理过的珊瑚作为吸附剂,利用珊瑚本身的缓冲作用,实现了在较大范围的pH(3~10)对 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 的同步分离,该吸附剂对 $\text{As}(\text{III})$ 的吸附作用与对 $\text{As}(\text{V})$ 的作用相当。但考虑到添加剂带来的二次污染,此类吸附剂大部分只用于含砷工业废水的处理,而针对以地下水作为生活用水的农村

地区,目前的相关应用性研究还在进行中。

由于病区地下水中砷主要以 $\text{As}(\text{III})$ 形式存在,毒性较强,而以铁盐为主要成分的混凝剂对 $\text{As}(\text{III})$ 的去除效果较差,无法低成本处理农村高砷地下水地区饮用水,笔者通过现场考察及试验验证,建立了一套以曝气氧化和加药过滤为基础的联合水处理系统,能够快速有效地将 $\text{As}(\text{III})$ 转化为 $\text{As}(\text{V})$ ,并使 $\text{As}(\text{V})$ 与混凝剂发生吸附共沉淀,从而达到高效除砷的效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 水样采集与指标测定

地下水样取自压把井或机井,采集井水样时,对于采用水泵抽水的机井,约在开泵5min后待管道中残留水排干再取样以获取新鲜的地下水。

采集地下水时有些特殊组分需要加入一定化学试剂保存,所用试剂一律为优级纯。采用500和50mL聚乙烯瓶作为采样瓶,在取样前先用去离子水清洗采样瓶,取样时再以所采水样润洗3次,取样后用 $0.45\mu\text{m}$ 孔径微孔滤膜过滤以去除水中的各种悬浮物,装入2个50mL聚乙烯瓶中,水样均装满整个取样瓶,并严格防止瓶中产生气泡。

现场测定高砷地下水的化学指标:pH、溶解氧、氧化还原电位 $E_h$ 、Fe含量,这些指标均使用美国Hach sension 2便携式测定仪测定。

### 1.2 地层沉积物中砷含量的检测

沉积物取样采用泥浆回转钻进技术。在高砷地区布置1个典型钻孔,用于采取地面以下0~33m之间不同深度的沉积物样品,共采集48个沉积物样品。样品均为原状样,每个样品取出后装入密封的塑料袋中,并在低温下保存,运回实验室进行测试。总砷含量测定依据国家标准GB/T 22105.2—2008进行。

### 1.3 硫化氢的去除方法

于地下25m深处采集100L新鲜井水放入事先准备好的塑料桶中,采用空气曝气的方法使硫化氢气体从水体中挥发,每隔一定时间进行检测,取样时将采样瓶置于出水管道口,之后快速密封待上机测试。依据美国HACH流动实验室的相关标准测试方法,采用便携式分光光度计DR-2800检测硫化物含量<sup>[8]</sup>。

### 1.4 砷去除时确定Fe/As质量比值的试验方法

将 $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ 配制成 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{As}(\text{V})$ 标准溶液,并逐级稀释至10Q、20Q、30Q、40Q、50Q、100Q和200Q $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制成 $500\text{mg}\cdot$

$\text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$  溶液, 逐级稀释至 1、10、20、50 和 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在  $\text{As}$  溶液中加入一定量的  $\text{FeCl}_3$ , 调节溶液 pH 值为 7 后移入带塞的水样瓶中, 中速振荡 12 h, 静置后取上清液测试。

### 1.5 砷的氧化、去除及形态分离方法

于地下 25 m 深处采集 100 L 新鲜井水放入事先准备好的塑料桶中, 接入曝气装置, 连续曝气 5 h, 分别在不同时段取水样, 并现场进行砷的形态分离。

于地下 25 m 深处采集 100 L 新鲜井水放入事先准备好的塑料桶中, 连续曝气至硫化氢挥发完全后, 按照  $\text{Fe}/\text{As}$  质量比值为 100 的添加量加入以  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{FeCl}_2$  为主要成分的混凝剂, 其投加比例为摩尔比  $n(\text{FeCl}_2) : n(\text{FeCl}_3) = 1 : 1$ , 继续曝气约 5 h, 分别在不同时段取水样, 并现场进行砷的形态分离, 加入  $\text{HCl}$  避光保存。水样砷含量测定采用 AFS-830 双道氢化物发生原子荧光光谱仪。

水样中不同价态砷含量测定的现场分离步骤<sup>[9]</sup>为: 采用 0.45  $\mu\text{m}$  孔径过滤器过滤水样, 分离时取 10 mL  $V(\text{甲醇}) : V(\text{水})$  为 1 : 1 的甲醇活化液对阴离子交换柱进行活化, 流出液为废液, 不收集。活化后, 取 10 mL 水样滴入交换柱, 流出液装入 50 mL 水样瓶中, 此溶液仅含  $\text{As}(\text{III})$ ,  $\text{As}(\text{V})$  则保留在阴离子交换柱上。之后, 取 10 mL 浓度为 1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸清洗交换柱, 将洗出液装入 50 mL 水样瓶中, 此溶液仅含  $\text{As}(\text{V})$ 。整个分离过程中, 以 1 ~ 2  $\text{滴} \cdot \text{s}^{-1}$  匀速滴入溶液, 并且对分离后水样的体积进行矫正。

质量控制方法: 分析地下水样时, 加设 5% 的重复样, 所有重复样品的误差 < 5%。沉积物样品检测以国家标准物质进行准确度控制, 并通过加设 16% 的监控样对分析数据进行精密度控制, 所有样品分析的各项指标的准确度和精密度均符合质量控制要求, 误差 < 5%, 合格率为 100%。

## 2 结果与分析

### 2.1 地下水中砷污染总体特征

在山阴县砷污染严重的地段, 地下水中  $\rho(\text{As})$  高达 1.7  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通过钻探调查发现, 当到达一定地下水层位时,  $\rho(\text{As})$  急速升高。遭受砷污染的含水层多为灰黑色的粉细砂层或粉细砂与黏土、淤泥质黏土互层, 沉积物中有机质含量较高。地下水  $E_h$  为 -50 ~ 142 mV, 呈现弱还原环境, pH 值介于 8.28 ~ 8.73 之间, 呈偏碱性。钻孔沉积物  $\text{As}$  的垂直分布特征见图 1。

在山阴研究区的部分浅层地下水中, 笔者检测

到多项含量较高的还原性物质, 包括硫化物和溶解的甲烷气体, 部分地区抽出的井水甚至可以直接点燃。在水样采集过程中现场测定的溶解氧和  $E_h$  等结果也表明, 该区地下水中多组氧化还原反应并存, 局部地区地下水处于强还原环境中。

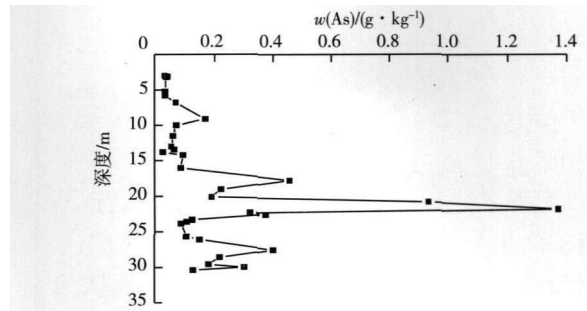


图 1 山阴钻孔沉积物  $\text{As}$  的垂直分布特征

Fig 1 Vertical distribution of arsenic in sediment in a drill in Shanyin

氧化还原反应是控制地下水中许多宏量和微量元素地球化学行为的重要过程。实际上, 达到氧化还原平衡的过程非常缓慢, 氧化还原势往往受到主要元素(如 O、C、N、S 和 Fe 等)的控制。而对氧化还原环境较为敏感的微量、痕量元素(如 As), 往往是响应而非控制氧化还原环境的改变<sup>[10]</sup>。

pH 是控制地下水中砷的形态和活动性的一个重要因素。在大多数自然环境中(中性条件下), 砷以砷酸根离子形式存在, 易被各种氧化性矿物强烈吸附。砷酸盐等温吸附线的高度非线性特征决定了被吸附砷的数量相当大, 即使是在溶解砷的量相当低的情况下<sup>[11]</sup>。当  $\text{pH} > 8.5$  时, 即有利于可溶性砷含量增高和向水中迁移。山阴县属于干旱、半干旱气候带, 土壤盐碱化较为严重, 地表强碱性水的渗透使砷的溶解度增大。这种  $E_h$  下降、pH 升高的地下环境给高砷地下水的形成创造了条件, 在有高砷地层分布的地段, 就会形成高砷地下水。

### 2.2 硫化氢的去除

由现场测试结果(图 2)可知, 当  $\rho(\text{硫化氢}) < 140 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 用功率为 5 W 的松宝 SB-648 双头氧气泵连续曝气 1.5 h 即可达到基本去除的效果。

通过调查研究发现, 高砷地下水大都是由还原环境导致的, 其特点是溶解氧含量低, 铁含量低, 氧化还原条件为还原—极度还原环境, 因而抽出的地下水中大都富含硫化氢甚至甲烷气体。长期饮用此类地下水, 会出现头晕、流泪、眼痛、咽干、咳嗽、胸

闷、意识模糊等症状,部分患者可有心脏损害。硫化氢本身属于挥发性气体,可在空气中自然挥发而去除,但整个过程所需时间较长,采用空气曝气的方法,则可大大提高硫化氢的去除效率。

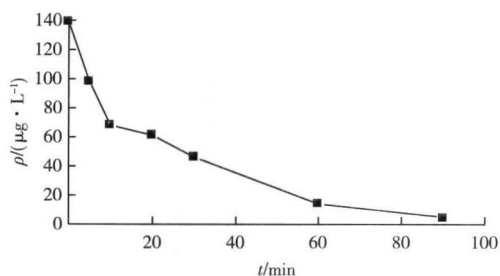


图 2 曝气过程中硫化氢含量随时间的变化

Fig 2 Variation of hydrogen sulfide content over time in the process of aeration

曝气的实质就是使气相中的氧向液相中转移。气相中的氧转移为液相中的溶解氧是通过流体运动形成气液接触界面而完成的。曝气过程的实现不仅使水中溶解氧含量升高,也使空气中氮气等组分与抽出的地下水中硫化氢气体之间迅速进行气流扩散运动,加快气体之间的交换,从而在不添加任何化学试剂的条件下达到快速去除硫化氢的目的。

### 2.3 砷去除时所需 Fe/As 质量比值的确定

如图 3 所示,初始  $\rho(\text{As})$  一定的条件下,若要达到相同的除砷率,初始  $\rho(\text{As})$  越高,所需 Fe/As 质量比值越低。若要达到 90% 的除砷率,初始  $\rho(\text{As})$  为  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时所需 Fe/As 质量比值为 100 而初始  $\rho(\text{As})$  为  $2000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时所需 Fe/As 质量比值则仅为 30。若要达到 70% 的去除率,初始  $\rho(\text{As})$  为  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时所需 Fe/As 质量比值为 50 而初始  $\rho(\text{As})$  为  $2000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时所需 Fe/As 质量比值仅为 10。

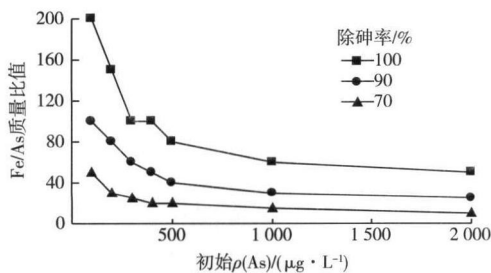


图 3 达到相同 As 去除率所需 Fe/As 质量比值与初始  $\rho(\text{As})$  之间的关系

Fig 3 Relationship of Fe/As mass ratio with initial arsenic concentration for maintaining the same As removing rate

这是由于在吸附过程中存在 2 种不同的化学作用。当初始  $\rho(\text{As})$  较低时,氢氧化铁表面可能还未达到饱和吸附量,随着溶液中  $\rho(\text{As})$  增大,吸附作用继续进行;但当初始  $\rho(\text{As})$  高于某一特定浓度时,共沉淀起主要作用,即形成  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  沉淀,氢氧化铁表面的覆盖度逐渐趋近于 1。随着溶液中砷酸根离子浓度的增大,当溶液中铁离子浓度与砷酸根离子浓度的乘积大于  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的溶度积  $1.0 \times 10^{-23}$  时,会形成  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  沉淀<sup>[12]</sup>,并在初始  $\rho(\text{As})$  增大过程中出现吸附反应向吸附-共沉淀反应的转变。由于氢氧化铁表面覆盖度较高,因而相对低  $\rho(\text{As})$  而言,若要达到相同的去除效果,高  $\rho(\text{As})$  所需  $\text{FeCl}_3$  的量会相应减少。

### 2.4 砷的氧化与去除

由图 4 可知,地下 25 m 深处含水层初始  $\rho(\text{As})$  为  $275 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,且 90% 以上为  $\text{As}(\text{III})$ ,毒性较强。在连续 5 h 的曝气过程中,虽然氧气对于  $\text{As}(\text{III})$  的氧化有一定作用,但过程比较缓慢且效果并不明显。

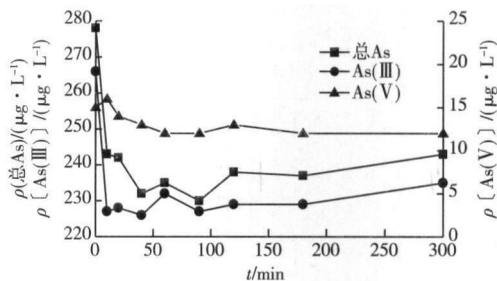


图 4 原水曝气过程中溶解性砷含量随时间的变化

Fig 4 Variation of soluble arsenic content in original groundwater over time in the process of aeration

在以还原性为主的地下水环境中,As 主要以  $\text{As}(\text{III})$  形式存在。 $\text{As}(\text{III})$  的毒性和迁移性均大于  $\text{As}(\text{V})$ ,为了有效去除地下水中  $\text{As}(\text{III})$ ,降低其毒性,大多数工艺先将  $\text{As}(\text{III})$  预氧化为  $\text{As}(\text{V})$ 。目前,已有学者以次氯酸盐、臭氧及高锰酸盐等为氧化剂,采用化学氧化法对  $\text{As}(\text{III})$  的氧化进行研究<sup>[13-14]</sup>。为防止地下水遭受二次污染,需尽量减少化学试剂的使用。因此,在原地处理含砷地下水时,首选氧气作为氧化剂是合理的。

不少学者曾开展用氧气氧化  $\text{As}(\text{III})$  的室内试验,如 FRANK 等<sup>[15]</sup>发现,用纯氧曝气  $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{As}(\text{III})$  溶液 60 min 后,有 8% 的  $\text{As}(\text{III})$  被氧化为  $\text{As}(\text{V})$ ; BOCKELEN 等<sup>[16]</sup>将初始  $\rho$  为  $69 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{As}(\text{III})$  溶液在纯氧下暴露 15 min 发现,19% 的  $\text{As}(\text{III})$  被氧化。KM 等<sup>[17]</sup>分别用臭氧、纯氧 ( $\varphi = 99.9\%$ ) 和空气氧化  $\text{As}(\text{III})$ ,研究发现用臭氧氧化

能够在 20 min 内完成, 96% 的  $As(III)$  在 10 min 之内被氧化为  $As(V)$ , 说明臭氧对砷的氧化能力很强, 而纯氧和空气的氧化作用则慢得多。可见, 若以氧气作为氧化剂氧化  $As(III)$ , 速率非常缓慢且效果并不理想。

笔者选取 25 m 深处地下水作为研究对象, 其初始  $\rho(As)$  为  $275 \mu g \cdot L^{-1}$ , 根据图 3 若要达到 100% 的除砷率, 确定  $Fe/As$  质量比值为 100 待硫化氢去除后在水中加入  $n(FeCl_2):n(FeCl_3) = 1:$  的混合物, 连续曝气 5 h 不同价态砷含量变化如图 5 所示。

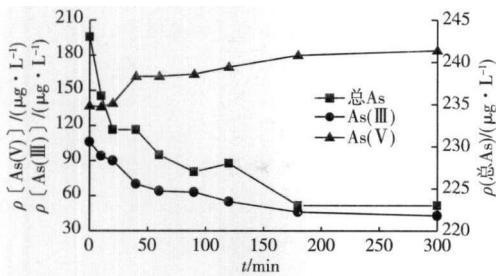


图 5 加入  $FeCl_2$  和  $FeCl_3$  混合物后曝气过程中溶解性砷含量随时间的变化

Fig 5 Variation of soluble arsenic content over time in the process of aeration in drug treated groundwater

由图 5 可知, 在加入  $FeCl_2$  和  $FeCl_3$  混合物情况下, 水体中  $As$  的价态迅速发生变化, 在曝气 5 h 之后, 水体中 60% 以上的  $As(III)$  转变为  $As(V)$ 。

由砷的单纯曝气氧化及加药后曝气氧化过程可知, 尽管  $O_2$  对于  $As(III)$  的氧化能力有限, 但  $O_2$  对于  $Fe^{2+}$  的氧化速率却是比较高的。由室内试验及

现场试验均可以看出, 在含有一定浓度  $Fe^{2+}$  的溶液中曝气, 溶液颜色在瞬间发生变化, 由无色变为红色。实际上, 正是因为  $Fe^{2+}$  被氧化为  $Fe^{3+}$ , 才使  $As(III)$  得以进一步氧化<sup>[18]</sup>。氧化后生成的  $H_2AsO_4^-$  被  $Fe(OH)_3$  吸附而去除, 少量的  $H_3AsO_4$  则以分子态存在于溶液中。由此, 氢氧化铁胶体与砷之间的吸附共沉淀作用得以实现。

笔者经过实地验证发现, 单纯使用  $FeCl_2$  或  $FeCl_3$  都存在一定弊端: 以  $FeCl_2$  作为混凝剂, 经过充分的曝气, 在水体中形成极小的胶体颗粒物, 能够与水体中砷充分反应, 但沉降时间较长, 若不能及时过滤, 水体中铁离子会出现超标的情况; 以  $FeCl_3$  作为混凝剂, 加入水体后, 沉降速率过快, 并不能与水体中砷进行充分反应, 因而效果不是十分理想。而同时使用  $FeCl_2$  和  $FeCl_3$ , 则在曝气条件下  $O_2$  成为一种催化氧化剂, 该过程可产生类似于光助 Fenton 的效应, 加快  $As(III)$  转化为  $As(V)$ 、 $Fe^{2+}$  转化为  $Fe^{3+}$  的速度。此外, 由  $Fe^{3+}$  形成的氢氧化物胶体与砷酸盐形成的絮体也可在曝气停止后依靠重力作用迅速沉降。

## 2.5 含砷水的过滤

投加药品及曝气过程结束之后, 水体中会产生大量的氢氧化铁胶体。由图 6 可以看出, 水体经 6 h 自然沉降即可达到理想效果, 但所需时间较长。为此, 结合当地的实际情况, 笔者采用市面上易于购买的棉布及少量棉花作为材料, 将棉花夹在两层棉布之间, 固定于水龙头之上作为过滤装置。

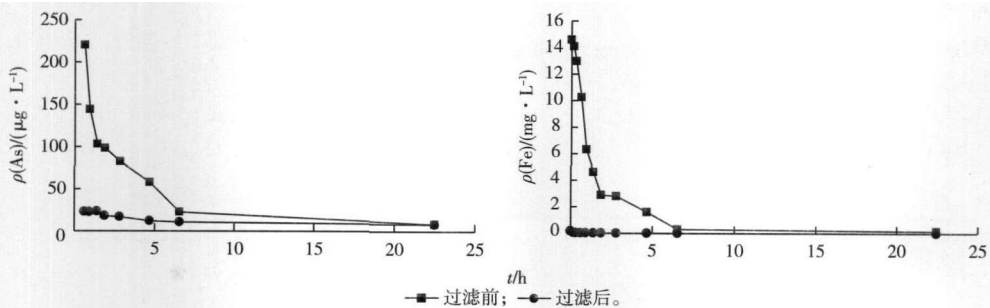


图 6 过滤前后砷、铁含量随时间的变化

Fig 6 Variation of arsenic and ferric content over time before and after filtration

经检测, 过滤后水体中砷、铁含量均大大降低, 自然沉降后絮体沉积于桶底, 而桶内水体则比较清澈。过滤后的水体中  $\rho(As)$  仅为  $5 \sim 8 \mu g \cdot L^{-1}$ , 达到 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》, 且过滤

后的水体中  $\rho(Fe)$  为  $0.03 mg \cdot L^{-1}$ , 远小于 GB/T 14848—93《地下水水质标准》规定的 I 类标准。

水体中的絮体在沉降之后积于桶底, 为此, 笔者专门选用一个放有砂土的桶来盛放处理后产生的絮

体。絮体中水分在空气中蒸发后,絮体则在桶内沉积,并覆盖于砂土表层,成为矿物成分,可在后期的建筑施工中加以利用,防止砷再次进入水体环境,发生迁移。

### 3 结论

通过大量的试验研究,形成了一套经济有效、易于操作的高砷地下水处理方法,从根本上解决了高砷地下水的饮用安全问题。相关结论如下:

(1)山阴县大部分地区的地下水处于强还原性环境,地下水中硫化氢和甲烷含量偏高,需要通过空气曝气的方式去除水体中硫化氢气体。

(2)在不添加絮凝剂的条件下,单纯曝气氧化对 As 的价态转化影响较小。

(3)实际水样研究表明,连续 5 h 的曝气氧化过程中,虽然氧气对于 As(III)的氧化有一定作用,但过程比较缓慢。在加入混凝剂后,As(III)的氧化速度明显加快,5 h 之后,水体中砷以 As(V)为主,且砷含量逐渐下降。经过滤后水体中砷和铁含量均可达到国家饮用水标准,表明该方法适用于我国广大高砷地下水地区分散式供水的处理。此外,该试验也可作为原位修复高砷地下水提供一定参考。

#### 参考文献:

[1] 肖唐付,洪冰,杨中华,等. 砷的水地球化学及其环境效应 [J]. 地质科技情报, 2001, 20(1): 71-76.

[2] 王正辉,程晓天,李军. 山阴县饮水砷含量及砷中毒病情调查 [J]. 中国地方病防治杂志, 2003, 18(5): 293-295.

[3] 郭华明,王焰新,李永敏,等. 山阴水砷中毒区地下水砷的富集因素分析 [J]. 环境科学, 2003, 24(4): 60-67.

[4] 肖明亮,张欣,李义连,等. 聚合硫酸铁去除水中砷的实验研究 [J]. 安全与环境工程, 2007, 14(4): 49-51.

[5] 施建兵,林集先,邱凌峰. 高铁酸盐在微污染原水中的应用效果及其影响因素研究 [J]. 能源与环境, 2008(1): 80-81.

[6] MATIS K A, ZOUBOULIS A J, MALAMAS F B *et al*. Flotation Removal of As(V) Onto Goethite [J]. *Environment Pollution* 1997, 97(3): 239-245.

[7] MAEDA S, OHKIA, SAKOJI S, *et al*. Iron(III) Hydroxide-Loaded Coral Limestone as an Adsorbent for Arsenic(III) and Arsenic(V) [J]. *Separation Science and Technology*, 1992, 27(5): 681-689.

[8] 黄东,杨丽春,王春霞. 哈希“移动实验室”仪器检测对比试验 [J]. 治淮, 2009, 12(1): 46-48.

[9] LEX C, YALCN S, MAM S. Speciation of Submicrogram per Liter Levels of Arsenic in Water: On-Site Species Separation Integrated With Sample Collection [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(11): 2342-2347.

[10] 邓娅敏. 河套盆地西部高砷地下水系统中的地球化学过程研究 [D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2008.

[11] SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G. A Review of the Source Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters [J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(5): 517-568.

[12] ROBINS R G. The Solubility of Scomdite  $FeAs_2 \cdot 2H_2O$ : Discussion [J]. *American Mineralogist* 1987, 72(1): 842-844.

[13] 杨洁. 三价砷氧化技术初步研究 [D]. 南京: 南京工业大学, 2004.

[14] 关小红,李修华,姜利,等. 氧化-混凝法去除水中 As(III) 的研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2009, 32(8): 88-91.

[15] FRANK P, CLIFFORD D. Arsenic(III) Oxidation and Removal From Drinking Water [R]. US Environmental Protection Agency EPA-600/52-86/021, 1986.

[16] BOCKELEN A, NIESSE R. Removal of Arsenic in Mineral Water [J]. *Vom Wasser* 1992, 78(2): 225-235.

[17] KMM J, NR IAGU J. Oxidation of Arsenite in Groundwater Using Ozone and Oxygen [J]. *The Science of the Total Environment* 2000, 247(1): 71-79.

[18] SUN X, DONER H. Adsorption and Oxidation of Arsenite on Goethite [J]. *Soil Science* 1998, 163(4): 278-287.

作者简介: 邓天天(1987-),女,河南新安人,博士生,主要研究方向为地下水污染与防治。E-mail: 280233394@qq.com